



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 H01L 21/203, 21/205, C30B 23/08	A1	(11) 国際公開番号 WO98/44539 (43) 国際公開日 1998年10月8日(08.10.98)
---	----	---

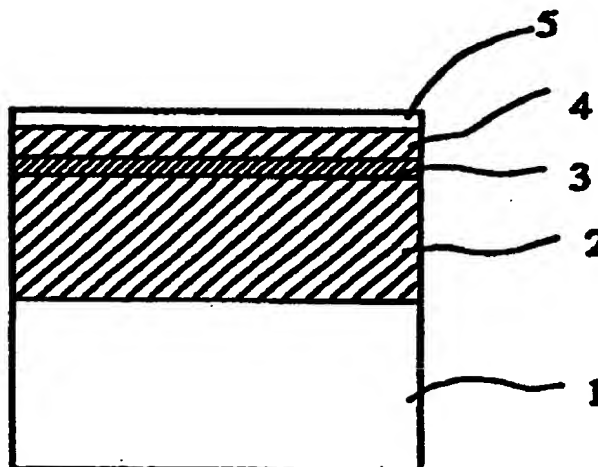
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01347</p> <p>(22) 国際出願日 1998年3月26日(26.03.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/76386 1997年3月28日(28.03.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒545-8522 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 友村好隆(TOMOMURA, Yoshitaka)[JP/JP] 〒630-8044 奈良県奈良市六条西3-22-5-3 Nara, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 深見久郎, 外(FUKAMI, Hisao et al.) 〒530-0054 大阪府大阪市北区南森町2丁目1番29号 住友銀行南森町ビル Osaka, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
--	--

(54)Title: METHOD FOR MANUFACTURING COMPOUND SEMICONDUCTORS

(54)発明の名称 化合物半導体の製造方法

(57) Abstract

A method for manufacturing compound semiconductors by which a mixed crystal layer of a III-V compound semiconductor containing at least another group V element in addition to the nitrogen element contained in a high proportion can be obtained without lowering the crystallinity of the layer at the time of epitaxial growth of the mixed crystal layer with a molecular beam. The method is characterised in that a III-V compound semiconductor crystal containing at least another group V element in addition to nitrogen is caused to grow by irradiating a substrate with a molecular beam of a raw material in an evacuated crystal growth chamber so that the mean free path of the molecules of the raw material become longer than the distance between the substrate and the emitting source of the molecular beam and that a nitrogen compound is used as the nitrogen source at the time of growing the crystal where the molecules of the nitrogen compound desintegrate and yield nitrogen atoms after the molecules reach the surface of the substrate and only the nitrogen atoms are incorporated in the semiconductor crystal.



# (57)要約

窒素とともに少なくとももう1つのV族元素を含むⅢ－V族化合物半導体の混晶層を分子線エピタキシャル成長させる場合に、結晶性を低下させることなく高窒素組成の混晶層を得ることができる化合物半導体の製造方法を提供する。

化合物半導体の製造方法においては、原料分子の平均自由工程が基板と分子線源との間の距離より大きくなるように真空排気された結晶成長室内で原料分子線を基板に照射することによって窒素とともに少なくとももう1つのV族元素を含むⅢ－V族化合物半導体結晶が成長させられ、その際に窒素原料として窒素化合物が用いられ、その窒素化合物の分子は基板の表面に到達した後に分解して窒素原子のみが半導体結晶中に取り込まれることを特徴としている。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ		共和国	TT	トリニダッド・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

## 明細書

## 化合物半導体の製造方法

## 5 技術分野

本発明は、分子線エピタキシャル成長 (MBE) 法、ガスソースMBE (GSMBE) 法、化学線エピタキシャル成長 (CBE) 法、有機金属分子線エピタキシャル成長 (MOMBE) 法などにおけるように、原料分子の平均自由工程が基板と分子線源との間の距離より大きくなるように真空排気された結晶成長室内で原料分子線を基板に照射することによって、窒素とともに少なくとももう1つのV族元素を含むⅢ-V族化合物半導体を製造する方法に関する。

## 背景技術

近年、オプトエレクトロニクス用材料として、窒素とともに少なくとももう1つのV族元素を含むⅢ-V族化合物半導体が注目されている。なぜならば、Ⅲ-V族化合物半導体は、その混晶の組成を変化させることによって、その結晶格子定数やエネルギーバンドギャップを広い範囲で制御できるからである。中でも、GaInNAs系半導体は、GaAsと格子整合が可能になる組成において1.3  $\mu\text{m}$ または1.55  $\mu\text{m}$ の波長を含む帯域の光を伝送する光ファイバ通信用レーザの活性層のために望まれるバンドギャップを有し、かつ、AlGaAs系またはInGaP系の半導体との組合せによって伝導帯の大きなバンドオフセットが得られることから、温度が上昇しても必要な電流があまり増大しないという改善された温度特性を有する通信用半導体レーザを実現し得る材料として期待されている (たとえば、応用物理、第65巻 (1996) 第148頁参照)。

従来、GaInNAs系半導体などのように窒素とともに他のV族元素を含むⅢ-V族化合物半導体の形成に用いられる分子線エピタキシャル成長 (MBE) 法、ガスソースMBE (GSMBE) 法、化学線エピタキシャル成長 (CBE) 法、有機金属分子線エピタキシャル成長 (MOMBE) 法など (以下、これらの方法をMBE法と総称する) による結晶成長においては、結晶中への窒素の取込

み効率への観点から、窒素分子 ( $N_2$ ) またはアンモニア ( $NH_3$ ) のプラズマから得られる活性窒素 (窒素ラジカル) が用いられている (特開平 6-334168 号公報参照)。

しかし、窒素原料として窒素ラジカルを用いる MBE 法によれば、窒素とともに他の V 族元素を含む III-V 族化合物半導体の結晶成長においては、窒素濃度の増大とともにその半導体の結晶性が低下するという問題がある。たとえば、 $Ga_{0.75}In_{0.25}N_{0.005}As_{0.995}$  の混晶を単一量子井戸 (SQW) の活性層に用いた半導体レーザにおいて、77 K で波長  $1.113 \mu m$  の光のレーザ発振が報告されているが (Electronics Letters, Vol. 32, 1996, p. 1585 参照)、光ファイバ通信に利用される  $1.3 \mu m$  または  $1.55 \mu m$  の波長を含む帯域における光のレーザ発振が実現されていない。

すなわち、 $GaAs$  に格子整合し得る  $GaInNAs$  系混晶において、 $1.3 \mu m$  以上の発振波長に相当するエネルギーバンドギャップを得るためには、V 族元素中の窒素の含有量を上記のような従来例における 0.5 原子% より大きな約 2.5 原子% 以上にする必要があるが、従来の窒素ラジカルを用いた MBE 法で成長させられた半導体においては、窒素含有量の増大に伴って結晶性が低下することがわかってきた。

この原因は、窒素源として窒素ラジカルを用いた場合に、窒素ラジカルの反応性の高さまたはその高いエネルギーに起因して結晶欠陥が誘発されるからであると考えられる。すなわち、窒素ラジカルの反応性の高さに基づいて、窒素は III 族元素との結合を容易に形成して結晶内へ高い効率で取込まれるが、同時に窒素以外の V 族元素と結合した窒素化合物分子も形成されてしまい、この窒素化合物分子も結晶中に取り込まれることによってアンチサイトの V 族元素 (III 族元素が占めるべき格子位置を占めた V 族元素) や格子間原子のような結晶欠陥を誘発すると考えられる。このとき、 $N-N$  の結合が生成しても  $N_2$  分子は高い蒸気圧を有して結晶中へのその取込み率は小さく、窒素以外の V 族元素と窒素との結合が形成された場合に結晶性の低下の問題が生じる。

また、窒素ラジカルから放出されたエネルギーによって、既に形成された結晶成長表面近傍の III 族元素と窒素以外の V 族元素との結合 (たとえば、 $Ga-As$  結

合)が解離させられて、比較的蒸気圧の高いV族元素が脱離して空孔が発生することが考えられる。このとき、III族元素と窒素との結合は強くて安定であるので、特にIII族元素との結合強度が窒素に比べて小さい他のV族元素を含むIII-V族化合物半導体において結晶性の低下の問題が生じる。

- 5       したがって、窒素ラジカルを用いるMBE法によって窒素とともに他のV族元素を含むIII-V族化合物半導体の結晶を成長させる場合、結晶中の窒素濃度を増大させようとして窒素ラジカルの供給量を増大させれば、高品質の結晶を得ることが難しくなるという問題がある。

10       以上のような従来技術における課題に鑑み、本発明は、窒素とともに少なくとももう1つのV族元素を含むIII-V族化合物半導体においても優れた結晶性を実現し得る化合物半導体の製造方法を提供することを目的としている。

#### 発明の開示

15       本発明の1つの態様による化合物半導体の製造方法は、原料分子の平均自由行程が基板と分子線源との間の距離より大きくなるように真空排気された結晶成長室内で原料分子線を基板に照射することによって窒素とともに少なくとももう1つのV族元素をも含むIII-V族化合物半導体結晶が成長させられるときに、窒素の原料として窒素化合物が用いられ、その窒素化合物の分子は基板の表面に到達した後に分解して窒素原子のみが半導体結晶中に取込まれることを特徴としてい

20       る。

すなわち、結晶成長表面における窒素化合物の解離と吸着によって窒素原子が結晶中に取込まれる。したがって、窒素ラジカルではなくて安定な窒素化合物を窒素原料として用いることによって、窒素化合物の分解の際に窒素以外のV族元素と窒素との反応を抑制することが可能である。また、結晶成長表面において窒素化合物の分解によって窒素が結晶中に取込まれる際の反応によって放出されるエネルギーは窒素ラジカルが放出するエネルギーより小さくされ得るので、結晶成長表面近傍におけるIII族元素と窒素以外のV族元素との結合の解離を抑制することが可能となり、安定した結晶成長を実現することができる。

25

窒素化合物としては、窒素の水素化合物が好ましく用いられ得る。窒素の水素化

物の結合解離エネルギーは $N_2$ 分子に比べて小さいので、結晶成長表面における水素化物の解離と窒素の吸着が比較的低温で行なわれ得る。したがって、成長させられる化合物半導体における窒素とその他のV族元素との組成比の制御が容易になる。また、窒素の水素化物の解離によって生じる $H_2$ 分子は結晶成長表面から容易に脱離するので、結晶中への不要な不純物の取込みが生じることもない。さらに、結晶成長表面に炭素(C)などの不純物が存在する場合には、その不純物が水素化物を形成して結晶成長表面から脱離することによる清浄化の効果も期待され得る。

窒素の水素化物としては、 $NH_3$ が好ましく用いられ得る。 $NH_3$ は窒素の水素化物の中で最も安定であり、解離と吸着によって窒素原子が結晶中に取り込まれるときに、窒素とそれ以外のV族元素との相互反応による結晶欠陥の発生を最小限に抑制することができる。

窒素化合物として窒素の水素化物が用いられる場合には、結晶成長の間に基板は $500 \sim 750^\circ C$ の範囲内の温度に保持されることが好ましい。また、窒素化合物として $NH_3$ を用いる場合には、その $NH_3$ を $350 \sim 500^\circ C$ の範囲内の温度に加熱した後に基板に照射することが好ましい。

なお、窒素の水素化物として、ヒドラジン( $N_2H_4$ )も $NH_3$ と同様に好ましく用いられ得る。

また、窒素化合物として、窒素のアルキル化合物も好ましく用いられ得る。窒素のアルキル化合物は一般に窒素の水素化物より小さな結合解離エネルギーを有している。その結果、結晶成長表面における窒素化合物の解離が容易となり、結晶中への窒素の取込み効率が高められ得る。また、窒素のアルキル化合物の分解によって生じるアルキル基は高い蒸気圧を有する炭化水素であるので、結晶成長表面から容易に脱離して結晶中に取り込まれることがないので、高純度の結晶を得ることができる。

なお、窒素のアルキル化合物として、ヒドラジンのアルキル化合物も同様に好ましく用いられ得る。

さらに、窒素のアルキル化合物としてアルキルアミン系化合物も好ましく用いられ得る。安定なアルキルアミン系化合物を用いる場合、結晶成長表面における

解離と吸着によって窒素原子が結晶中へ取込まれる際に、窒素とそれ以外のV族元素との相互反応による結晶欠陥の発生を最小限に抑制することができる。窒素の化合物としてアルキルアミン系化合物を用いる場合には、結晶成長の間に基板は400～750℃の範囲内の温度に保持されることが好ましい。

- 5      基板は閃亜鉛鉱型の結晶構造を有する化合物半導体であることが好ましく、その表面は{100}面から{111}A面方向に向かう所定オフ角度を有することが好ましい。このような化合物半導体基板の表面では窒素化合物の分解が促進され、窒素ラジカルに比べて反応性の低い窒素化合物を用いても結晶中への窒素の高い取込み効率を実現することができる。特に、化合物半導体基板の表面のオフ角度は5～15°の範囲内にあることが好ましい。

- 10      V族元素を基板上に供給するとき、窒素化合物分子を基板に照射する工程と他のV族元素を基板に照射する工程とが重複することなく交互に行なわれることが好ましい。窒素原料とそれ以外のV族元素の原料の基板への供給を個別に独立して行なうことによって、窒素と他のV族元素との相互作用を低減させることができる。したがって、結晶中への窒素の取込み効率が改善されるとともに、窒素ラジカルではない窒素原料を用いることでは十分には抑制できない窒素と他のV族元素との反応の十分な抑制も可能になる。

- 15      窒素原料としては、100 kJ/molより小さな生成ギブスエネルギーを有する窒素化合物がより好ましく用いられ得る。100 kJ/molより小さな生成ギブスエネルギーを有する窒素化合物を用いることによって、窒素化合物の分解の際に、窒素以外のV族元素と窒素との反応をより効果的に抑制することができる。また、結晶成長表面において、窒素化合物の分解によって窒素が結晶中へ取込まれる際の反応に起因するIII族元素と窒素元素以外のV族元素との結合の解離がより効果的に抑制され、高品質の結晶を得ることが可能になる。

25

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例1において作製された量子井戸構造を説明するための概略的な断面図である。

図2は、本発明の実施例1において作製された量子井戸構造における量子井戸

層中の窒素濃度とPL発光強度との関係を示すグラフである。

図3は、本発明の実施例2において作製された量子井戸構造のPL発光スペクトルを示すグラフである。

図4は、本発明の実施例4において作製されたGaInNAs膜の窒素組成と基板表面の{100}面からのオフ角度との関係を示すグラフである。

図5は、本発明の実施例4において作製された量子井戸構造におけるPL発光強度と基板表面のオフ角度との関係を示すグラフである。

図6は、本発明の実施例5によるGaInNAs混晶層の成長の際における原料供給シーケンスを説明するためのタイミングチャートである。

図7は、本発明の実施例6による量子井戸構造において、NH<sub>3</sub>原料ガスの加熱温度とPL発光の波長および強度との関係を示すグラフである。

図8は、本発明の実施例7において形成されたGaAsN層に含まれる窒素組成と基板温度との関係を示すグラフである。

図9は、実施例7によって作製された量子井戸構造におけるPL発光の波長と強度との関係を示すグラフである。

図10は、本発明の実施例8において作製された量子井戸構造のPL発光強度と窒素原料の生成ギブスエネルギーとの関係を示すグラフである。

図11は、本発明の実施例9において作製された半導体レーザを説明するための模式的な断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下において、本発明の実施の形態が、種々の実施例を通して詳細に説明される。

(実施例1)

本発明の第1の実施例では、窒素原料としてNH<sub>3</sub>を用い、かつ他の元素の原料として固体原料を用いたMBE法によって、GaAs基板に格子整合する組成を有するGaInNAsとAlGaAsとの組合せによる単一量子井戸(SQW)構造が作製された。

図1において、このようなGaInNAs/AlGaAs-SQW構造を含む



量子井戸構造が模式的な断面図で示されている。この量子井戸構造においては、ジャスト (100) 結晶表面を有するGaAs基板1上に、 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ からなる厚さ1  $\mu m$ の下部クラッド層2、GaInNAs混晶からなる厚さ6 nmの量子井戸層3、 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ からなる厚さ0.2  $\mu m$ の上部クラッド層4、およびGaAsからなる厚さ0.1  $\mu m$ のキャップ層5がMBE法によって順次成長させられた。

MBE原料のAl、Ga、およびInの各々に関しては、固体金属原料をクローセンセルを用いて加熱することによって分子線が基板表面上に照射された。Asに関しては、固体のAs原料をクラッキングセルを用いて加熱することによって、 $As_2$ ビームが基板表面上に照射された。窒素原料としては、100%の $NH_3$ ガスが用いられた。 $NH_3$ はそれが分解されない350℃にガスソースセルによって加熱され、そのガスソースセルから $NH_3$ ビームが基板表面に照射された。 $NH_3$ を100℃以上に加熱することによって、結晶成長面上において $NH_3$ 分子の拡散が促進され、結晶成長面の平坦性が向上する。しかし、 $NH_3$ をガスソースセルによって500℃以上に加熱すれば、 $NH_3$ が結晶成長表面に到達する前に熱分解によって $N_2$ が生成し、結晶中への窒素の取込み効率が低下する。したがって、 $NH_3$ は100~500℃の範囲内の温度に加熱されることが好ましい。

$AlGaAs$ 層2、4とGaAs層5の成長の際には、基板が580℃の温度に保持され、分子線強度として $Al = 2 \times 10^{-7} Torr$  (GaAs層の形成の場合は不要)、 $Ga = 5 \times 10^{-7} Torr$ 、そして $As = 5 \times 10^{-6} Torr$ が用いられた。この場合の結晶成長速度は、厚さ方向において約0.5  $\mu m/h$ であった。

GaInNAs混晶層3の形成においては、基板が580℃の温度に保持され、表1に例示されているように目的とする組成にほぼ比例する分子線強度を用いて結晶成長が行なわれた。

表 1

	条件 1	条件 2	条件 3
GaInAs 混晶組成			
In <sup>+</sup> 組成 (%)	2.8	7.1	9.9
窒素組成 (%)	1.0	2.5	3.5
Ga <sup>+</sup> 強度 (Torr)	$5.0 \times 10^{-7}$	$5.0 \times 10^{-7}$	$5.0 \times 10^{-7}$
In <sup>+</sup> 強度 (Torr)	$1.5 \times 10^{-8}$	$3.8 \times 10^{-8}$	$5.5 \times 10^{-8}$
As <sub>2</sub> L <sup>+</sup> 強度 (Torr)	$2.5 \times 10^{-6}$	$2.5 \times 10^{-6}$	$2.5 \times 10^{-6}$
NH <sub>3</sub> ガス流量 (Torr)	$1.7 \times 10^{-7}$	$4.3 \times 10^{-7}$	$6.0 \times 10^{-7}$

図 2 において、第 1 実施例によって作製された GaInAs/AlGaAs  
 -SQW からなる量子井戸構造における PL (フォトルミネセンス) 発光強度の  
 5 窒素組成依存性が、MBE 法において NH<sub>3</sub> の代わりに窒素ラジカルを用いて作  
 製された量子井戸構造との比較において示されている。図 2 のグラフにおいて、  
 横軸は GaInAs 活性層 3 に含まれる V 族元素中の窒素含有量 (原子%) を  
 表わし、縦軸は PL 発光強度 (任意単位) で表わしている。黒丸印を含む曲線 2  
 A は第 1 実施例による量子井戸構造における PL 発光強度を表わし、白角印を含  
 10 む曲線 2 B は窒素ラジカルを利用して形成された従来の量子井戸構造における P  
 L 発光強度を表わしている。

図 2 から明らかなように、NH<sub>3</sub> を利用して作製された量子井戸構造において  
 は、3.5 原子% 程度の高い窒素含有量を有していても十分な強度の PL 発光を  
 生じ得ることが確認された。他方、窒素ラジカルを利用して作製された量子井戸  
 15 構造においては、窒素含有量が約 2 原子% を超えれば急激に PL 発光強度が低下  
 した。また、約 2 原子% 以下の低い窒素濃度の範囲においても、NH<sub>3</sub> を利用し  
 て作製された量子井戸構造は、窒素ラジカルを利用して作製されたものに比べて  
 PL 発光強度が改善されることが明らかになった。

第 1 実施例における以上の結果から明らかなように、本発明によれば、比較的  
 20 高い窒素濃度範囲まで高品質の GaInAs 混晶を得ることができる。また、  
 このような高濃度の窒素を含みかつ高品質の GaInAs 層を活性層として用  
 いた半導体レーザを作製することにより、1.3 μm または 1.55 μm の波長  
 を含む帯域の光を低電流で射出することができ、かつ長寿命の高性能の光通信用

半導体レーザを提供することができる。

ところで、図2においては窒素原料として窒素の水素化物のうちの $\text{NH}_3$ が利用されたが、窒素の他の水素化物としてヒドラジン ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) やアジ化水素 ( $\text{N}_3\text{H}$ ) を用いることも可能である。表2に示されているように、ヒドラジン  
5 やアジ化水素は $\text{NH}_3$ に比べて小さな結合解離エネルギーを有して結晶成長表面上で分解しやすいので、結晶内への窒素の取込み効率が高められ得る。

表2

窒素化合物	解離反応 $\text{AB} \rightarrow \text{A}, \text{B}$	結合解離エネルギー (OK) $D(\text{kJ/mol})$	平均結合解離エネルギー (OK) $\bar{D}(\text{kJ/mol})$
アンモニア ( $\text{NH}_3$ )	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2, \text{H}$ $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}, \text{H}$ $\text{NH} \rightarrow \text{N}, \text{H}$	446.5 401 310	385.9
ヒドラジン ( $\text{N}_2\text{H}_4$ )	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{NH}_2$ $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}, \text{H}$ $\text{NH} \rightarrow \text{N}, \text{H}$	273.8 401 310	328.3
アジ化水素 ( $\text{N}_3\text{H}$ )	$\text{N}_3\text{H} \rightarrow \text{NH}, \text{N}_2$ $\text{NH} \rightarrow \text{N}, \text{H}$	76 310	128.7

しかし、表3に示されているように、 $\text{NH}_3$ は、窒素の水素化物の中で最も小さな生成ギブスエネルギーを有して安定である。したがって、高品質結晶を得  
10 るという観点からは、 $\text{NH}_3$ は、解離と吸着によって窒素原子が結晶中へ取込まれる際に、窒素とそれ以外のV族元素との相互反応による結晶欠陥の発生を最小限に抑制し得るという点で好ましい。

表3

窒素化合物	生成ギブスエネルギー (298K) $\Delta G(\text{kJ/mol})$
アンモニア ( $\text{NH}_3$ )	-103.4
ヒドラジン ( $\text{N}_2\text{H}_4$ )	23.8
アジ化水素 ( $\text{N}_3\text{H}$ )	222.8

なお、図2においては基板温度が580℃に保持されたが、NH<sub>3</sub>を窒素原料として用いる場合には、500～750℃の範囲内の基板温度を用いることができる。基板温度が500℃より低くなれば結晶成長表面上でのNH<sub>3</sub>の分解効率が急激に低下し、窒素を含む混晶を成長させることが困難になる。他方、基板温度が750℃を超えれば、一般にAsやPなどの窒素以外のV族元素の脱離が増大し、結晶欠陥が増大するとともに結晶表面の荒れを生じて、高品質の結晶を得ることが困難になる。

また、図2においてはSQW構造のクラッド層としてAl<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As層が用いられたが、GaAs基板に格子整合するInGaPのクラッド層を用いてもよい。また、基板としてジャスト{100}面を有するGaAs基板が用いられたが、{100}面に対して所定のオフ角を有する基板表面が用いられてもよい。

#### (実施例2)

本発明の第2の実施例においては、量子井戸層3の形成条件が変更されたことを除けば実施例1の場合と同様に図1に示されているような量子井戸構造が作製された。

すなわち、第2実施例においては、窒素原料として、NH<sub>3</sub>に代えてジメチルアミンが用いられた。ジメチルアミンの蒸気は、NH<sub>3</sub>の場合と同様に、ガスソースセルを用いて基板表面上に照射された。ガスソースセルは、そのセル上へのジメチルアミン蒸気の再凝縮を防止するために、50～150℃の範囲内の温度に加熱された。この範囲内の温度に加熱されたガスソースセルから放射されたジメチルアミンの蒸気は、基板表面上に至るまでに分解させられることはない。

量子井戸層3が形成される間、基板は500℃の温度に保持され、分子線強度はGa=5×10<sup>-7</sup>Torr、In=3.8×10<sup>-7</sup>Torr、As=2.5×10<sup>-6</sup>Torr、およびジメチルアミン=2.1×10<sup>-7</sup>Torrに設定された。このようにして形成された量子井戸層3におけるⅢ族元素中のIn含有量は7.1原子%であり、V族元素中の窒素含有量は2.5原子%であった。

図3においては、第2実施例による量子井戸構造におけるPL発光スペクトル強度が、窒素ラジカルを利用して作製された量子井戸構造との比較において示さ

れている。すなわち、図3の横軸は量子井戸構造から射出される光の波長（nm）を表わし、縦軸はPL発光強度（任意単位）を表わしている。曲線3Aはジメチルアミンを利用して作製された量子井戸構造に対応し、曲線3Bは窒素ラジカルを利用して作製された量子井戸構造に対応している。

- 5 図3から明らかなように、窒素ラジカルではなくてジメチルアミンを用いるM-BE法によって形成された量子井戸層3を含む量子井戸構造は1.3  $\mu\text{m}$ の波長近傍において高いピーク強度と小さな半値幅を有するPL光を射出することができ、高品質のGaInNAs/AlGaAs-SQW構造を得ることができる。すなわち、第2実施例におけるように窒素原料としてジメチルアミンを用いるM-BE法によっても、高品質のGaInNAs混晶を得ることができる。

- 10 なお、第2実施例の以上の説明では窒素を含むアルキル化物としてジメチルアミンが用いられたが、この他に実施例1において述べられた $\text{NH}_3$ 、ヒドラジン、アジ化水素などのような窒素の水素化物における水素原子をアルキル基で置換したメチルアミン、メチルヒドラジン、アジ化メチルなどのようなアルキル化物も同様に用いられ得る。窒素の水素化物における水素原子をアルキル基で置換することにより、表4に例示されているように、窒素の水素化物に比べて生成ギブスエネルギーをほとんど変化させることなく、窒素化合物の結合解離エネルギーを小さくすることが可能になる。その結果、結晶成長表面上における窒素と他のV族元素との反応を増大させることなく窒素化合物の解離の効率を向上させることができ、窒素の結晶中への取込み効率が改善されるとともに、結晶成長温度を低くすることが可能になる。

表4

窒素化合物	結合解離エネルギー (OK) D(kJ/mol)	生成ギブスエネルギー (298K) $\Delta G(\text{kJ/mol})$
アンモニア ( $\text{NH}_3$ )	446.5 ( $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2, \text{H}$ )	-103.4
メチルアミン ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ )	358 ( $\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NH}_2$ )	-95.3

窒素を含むアルキル化物の中でも、アルキルアミン系化合物は $\text{NH}_3$ と同様に

安定な化合物であり、解離と吸着によって窒素原子が結晶中へ取込まれる際に、窒素と他のV族元素との相互反応による結晶欠陥の発生を最小限に抑制することができる。

なお、図3においてはジメチルアミンを用いて量子井戸3を形成する間に基板が500℃に保持されたが、窒素原料としてアルキルアミン系化合物を用いる場合には、基板を400～750℃の範囲内の温度に保持することによって高品質の量子井戸層3を成長させることが可能である。すなわち、アルキルアミン系化合物を用いる場合には、それがNH<sub>3</sub>に比べて分解しやすいことに起因して、比較的低い温度の基板表面上に量子井戸層3を成長させることが可能になり、同じ温度の基板表面上においては窒素の結晶中へのより高い取込み効率を得ることができる。

また、図3においてはSQW構造におけるクラッド層2、4としてAl<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As層が用いられたが、GaAs基板に格子整合するInGaPが用いられてもよい。さらに、基板表面としてジャスト{100}結晶面が用いられたが、{100}面に対して所定のオフ角度を有する基板表面が用いられてもよい。

#### (実施例3)

本発明の第3の実施例においては、GaP基板のジャスト{100}面上にGaInNP混晶層が成長させられた。その基板は550℃の温度に保持され、PH<sub>3</sub>をガスソースセルにて800℃でクラッキングして、P<sub>2</sub>ビームが基板表面上に照射された。他の元素のGa、InおよびNに関しては、実施例1の場合と同じ原料とセルが用いられた。

このGaInNP混晶層は、GaP基板と格子整合し得る組成(Ⅲ族元素中のIn=5原子%、V族元素中のN=3原子%)で、1μmの厚さまで成長させられた。このときの分子線の条件は、Ga=5.0×10<sup>-7</sup>Torr、In=2.6×10<sup>-8</sup>Torr、P<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)=5.0×10<sup>-6</sup>Torr、そしてNH<sub>3</sub>=3.9×10<sup>-7</sup>Torrであった。

得られたGaInNP層をX線回折によって評価した結果、{400}回折スペクトルの半値幅は、極めて小さくて良好な値である15秒であった。このように、本発明によれば、高品質のGaInNP混晶層を得ることもできる。

なお、第3実施例における以上の説明では窒素源として $\text{NH}_3$ が用いられたが、実施例1および実施例2に例示された他の窒素原料を用いることも可能であることは言うまでもない。

(実施例4)

- 5 本発明の第4の実施例において、閃亜鉛鉱型結晶構造を有するGaAs基板のジャスト{100}面から{111}面方向に向かう種々のオフ角度を有する種々の表面上に厚さ $1\mu\text{m}$ のGaInNAs混晶層が、表1中の条件2のもとに成長させられた。得られたGaInNAs混晶層において、基板表面のオフ角度とV族元素中の窒素含有量との関係が、PL発光のピークエネルギーとX線回折ピーク位置とを利用して調べられ、その結果が図4において示されている。

- 図4のグラフにおいて、横軸はGaAs基板のジャスト{100}面から{111}面を経て<011>方向へ向かうオフ角度(度数)を表わし、縦軸はGaInNAs混晶層におけるV族元素中の窒素組成(原子%)を表わしている。図4からわかるように、得られたGaInNAs混晶層における窒素含有量は、基板表面が{111}A面方向へ向かうオフ角を有する場合に増大するが、{111}B面方向に向かうオフ角を有する場合には増大しない。この理由は、おそらく、{111}A面方向に向かうオフ角の場合に基板表面に形成されるIII族原子からなるステップにおける窒素化合物の分解効率が、{111}B面方向に向かうオフ角の場合に基板表面に形成されるV族原子からなるステップにおけるそれに比べて高いからであると考えられる。

- 15 なお、{111}A面とは陽イオン原子で終端された{111}面を意味し、{111}B面とは陰イオン原子で終端された{111}面を意味する。ここで、III-V族化合物半導体の場合には、陽イオン原子とはIII族元素を意味し、陰イオン原子とはV族元素を意味する。

- 25 図4の結果から、{100}面から{111}A面に向かう $3\sim 20^\circ$ のオフ角度を有する基板表面を用いることによって、成長させられる混晶層内への窒素の取込み効率の向上が期待され得る。特に、 $5\sim 15^\circ$ のオフ角度の場合に、窒素のより高い取込み効率が期待され得る。

次に、GaAs基板表面のオフ角度が種々に変化させられたことを除けば、実

実施例 1 の場合と同様に図 1 に示されているような量子井戸構造が表 1 中の条件 2 のもとに作製された。こうして得られた量子井戸構造の PL 発光強度とオフ角度との関係が図 5 において示されている。

図 5 において、横軸は図 4 の場合と同様に基板表面のオフ角度を表わしているが、縦軸は PL 発光強度（任意単位）を表わしている。図 5 に示されているように、基板表面のオフ角度が  $5 \sim 15^\circ$  の範囲内にある場合に、PL 発光強度の増大が得られる。この理由として、基板表面のオフ角度の影響によって混晶層成長中の窒素の取込み効率が改善されるとともに混晶層の結晶性が向上したからであると考えられる。他方、基板表面のオフ角度が  $20^\circ$  以上になれば、量子井戸構造の PL 発光強度は逆に低下する傾向にある。この理由としては、基板表面のオフ角が  $20^\circ$  以上になれば、その基板表面が荒れた状態になるからであると考えられる。以上のことから、基板表面のオフ角度を  $\{100\}$  面から  $\{111\}$  A 面に向かう  $5 \sim 15^\circ$  の範囲内に設定することによって、量子井戸構造の PL 発光強度を向上させることができる。

なお、第 4 実施例において、窒素を原料として、 $\text{NH}_3$  以外に実施例 1 および実施例 2 に例示されている他の窒素化合物も同様に用い得ることは言うまでもない。

#### (実施例 5)

本発明の第 5 の実施例においては、量子井戸層 3 の成長の間に窒素原料 ( $\text{NH}_3$ ) とヒ素原料 ( $\text{As}_2$ ) が  $500^\circ\text{C}$  の基板表面上に同時に供給されることなく交互に供給されたことを除けば、実施例 1 の場合と同様に図 1 に示されているような量子井戸構造が作製された。図 6 は、GaAs 基板の  $\{100\}$  面上の原料供給のシーケンスを表わすタイミングチャートである。図 6 からわかるように、GaInNAs 量子井戸層 3 の成長の間、III 族元素である Ga と In に関しては常時に基板表面上に分子線が照射された。しかし、V 族元素に関しては、基板表面上にヒ素原料 ( $\text{As}_2$ ) が 11.5 秒間供給された後に 1 秒間のインターバルを経てから窒素原料 ( $\text{NH}_3$ ) が 3.3 秒間供給され、このシーケンスが 1 秒間のインターバルを挟んで複数回繰返された。

このとき、原料分子線の強度は  $\text{Ga} = 2.5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 、 $\text{In} = 2.$



$5 \times 10^{-8}$  Torr、 $As_2 = 2.5 \times 10^{-6}$  Torr、および  $NH_3 = 5 \times 10^{-6}$  Torr に設定された。このような分子線強度によって、窒素原料とヒ素原料の供給シーケンスの 1 周期の間に、ほぼ 3 分子層の GaInNAs 層が成長させられる。

図 6 に示されているような原料供給において、窒素原料の供給の間には Ga と In と窒素が結晶中に取込まれ、ヒ素原料の供給の間には Ga と In と As が結晶中に取込まれる。そのとき、1 周期の原料供給シーケンスにおいて成長する混晶層の厚さを 0.5 ～ 5 分子層程度の範囲内に設定すれば、ほぼ均一組成の混晶を得ることが可能である。また、窒素原料とヒ素原料の分子線強度や供給時間を適切に調節することによって混晶組成を制御することが可能である。

第 5 実施例におけるような原料供給法によれば、窒素原料と窒素以外の V 族元素の原料とが独立に供給されるので、結晶中への窒素の取込みに関して他の V 族元素との競合を避けることができ、結晶中への窒素の取込み効率を向上させることが可能になる。その結果、実施例 5 による量子井戸構造においては、窒素とその他の V 族元素とが同時に基板表面上に供給されることによって作製された量子井戸層を含むものに比べて PL 発光強度が増大し、すなわち高品質の GaInNAs / AlGaAs - SQW 構造を得ることができた。

なお、第 5 実施例においても、窒素を原料として  $NH_3$  以外に実施例 1 および実施例 2 に例示された他の窒素化合物をも用い得ることは言うまでもない。また、第 5 実施例においても、基板のジャスト {100} 表面以外にオフ角度を有する基板表面を用い得ることも言うまでもない。

#### (実施例 6)

本発明の第 6 の実施例においては、ガスセルにおける  $NH_3$  の加熱温度が種々に変えられたことを除けば、実施例 1 の場合と同様に、図 1 に示されているような量子井戸構造が作製された。ガス供給ラインからガスセルに供給された  $NH_3$  は、ガスセル内部の加熱部分を通過して所望の温度に加熱された後に、結晶成長表面上に供給された。GaInNAs 層 3 の成長中における各分子線の強度は、 $NH_3$  ガスの加熱温度が  $350^\circ C$  の条件のもとにおいて、III 族元素中の In の含有量が 7.1 原子%で V 族元素中の窒素含有量が 2.5 原子%になるように固定

された。このようにして作製された量子井戸構造において、 $\text{NH}_3$ ガスの加熱温度とPL発光特性との関係が図7において示されている。

図7のグラフにおいて、横軸は $\text{NH}_3$ ガスの加熱温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) を表わし、左側の縦軸はPL発光強度 (任意単位) を表わし、そして右側の縦軸はPL発光強度ピークにおける波長 (nm) を表わしている。また、破線の曲線7AはPL発光波長を表わし、実線の曲線7BはPL発光強度を表わしている。

曲線7Aからわかるように、 $\text{NH}_3$ ガスの加熱温度が $500^{\circ}\text{C}$ 以上になれば、発光強度ピークにおける波長が短くなる。この理由としては、 $500^{\circ}\text{C}$ 以上の加熱温度のもとでは $\text{NH}_3$ が分解して安定な $\text{N}_2$ 分子が形成されるので、結晶成長表面において窒素原子の取込み量が減少し、GaInNAs層中の窒素含有量が低下するからであると考えられる。

他方、曲線7Bからわかるように、 $\text{NH}_3$ ガスを $100^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱することによってPL発光強度が増大し、特に、 $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ の加熱温度範囲内において発光強度の著しい増大が得られる。しかし、 $\text{NH}_3$ ガスを $500^{\circ}\text{C}$ 以上の温度に加熱すれば、その温度の上昇に伴ってPL発光強度は急激に低下する。

$\text{NH}_3$ ガスの加熱に起因して発光強度が増大する理由としては、おそらく、 $\text{NH}_3$ 分子が有する熱エネルギーが増大して、結晶成長表面における $\text{NH}_3$ 分子のマイグレーションが促進されるからであると考えられる。特に、 $\text{NH}_3$ ガスの加熱温度が $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲内にあるときに、 $\text{NH}_3$ 分子のマイグレーションによる効果が顕著になるものと考えられる。他方、 $\text{NH}_3$ ガスの加熱温度が $500^{\circ}\text{C}$ 以上の場合に発光強度が低下する理由としては、結晶中への窒素の取込み率の減少に伴って、GaAs基板との格子整合条件からのずれに起因する結晶欠陥が発生するからであると考えられる。

以上を要約すれば、PL発光波長とGaInNAs層の結晶性の観点から、 $\text{NH}_3$ ガスの加熱温度は $500^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。また、GaInNAs層の結晶性の観点から、 $\text{NH}_3$ ガスの加熱温度は $100^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましく、 $350^{\circ}\text{C}$ 以上であることがさらに好ましい。

なお、第6実施例における以上の説明では、窒素以外の原料として固体原料が用いられたが、As原料としてターシャリブチルアルシン (TBAs) やトリス

ジメチルアミノアルシン (TDMAAs) などを用いることもでき、Ⅲ族元素原料としてGaやInの有機金属化合物などを用いることもできる。

(実施例7)

本発明の第7の実施例においては、窒素とともに他のV族元素を含むⅢ-V族化合物半導体の混晶層が、窒素原料としてモノメチルヒドラジン (MMHy) を用いて成長させられた。

まず、GaAs基板の(100)面上に、種々の基板温度のもとでMMHyを用いてGaAsN混晶層を成長させることによって、その混晶層における窒素含有量の基板温度依存性が調べられた。このとき、Ga原料は実施例1の場合と同様に供給されたが、As原料はターシャリブチルアルシン (TBAs) を600℃に加熱することによってAs<sub>2</sub>分子線として供給された。他の結晶成長条件は、GaAsN層中への窒素の取込み効率が最も高くなってV族元素中の窒素含有量がほぼ飽和する10原子%になるように設定された。また、MMHyの代わりにNH<sub>3</sub>を用いたこと以外は同じ条件のもとにおいてもGaAsN層が成長させられた。こうして得られたGaAsN層中の窒素含有量と基板温度との関係が図8に示されている。

図8のグラフにおいて、横軸は基板温度(℃)を表わし、縦軸はGaAsN層におけるV族元素中の窒素組成(原子%)を表わしている。そして、実線の曲線8Aと破線の曲線8Bは、それぞれMMHyを用いた場合とNH<sub>3</sub>を用いた場合におけるGaAsN層中の窒素組成を表わしている。

曲線8Aからわかるように、MMHyを用いた場合には基板温度が約350℃以上でGaAsN層が成長し、基板温度の上昇に伴って窒素含有量が増大して、約600℃以上で飽和する傾向がある。他方、曲線8Bからわかるように、NH<sub>3</sub>を用いた場合には、約450℃以上でGaAsN層が成長し、基板温度の上昇に伴って窒素含有量が増大して、約700℃で飽和する傾向がある。すなわち、図8の結果から、窒素とともに他のV族元素を含むⅢ-V族化合物半導体の混晶層の成長において、窒素原料としてMMHyを用いることによって、NH<sub>3</sub>を用いた場合に比べて低い温度でその混晶層を成長させ得ることがわかる。

なお、図8では種々のヒ素原料を用い得ることをも例示するためにTBAsを

用いた場合が示されたが、ヒ素原料として実施例1の場合と同様に固体原料を用いた場合でも、図8に示されているような傾向はほとんど変わらない。

次に、窒素原料として $\text{NH}_3$ または $\text{MMHy}$ を用いかつ量子井戸層3の成長の間に基板が $500^\circ\text{C}$ に保持されたことを除けば、実施例1の場合と同様に図1に示されているような量子井戸構造が作製された。このとき $\text{GaInNAs}$ 層3の組成としては、 $1.3\mu\text{m}$ の発光波長を得るために、Ⅲ族元素中の $\text{In}$ 含有量が7.1原子%であってⅤ族元素中の $\text{N}$ 含有量が2.5原子%になるように、各原料分子線の条件が最適化された。こうして得られた量子井戸構造における $\text{PL}$ 発光強度が図9に示されている。

図9のグラフにおいて、横軸は量子井戸構造の $\text{PL}$ 発光波長( $\text{nm}$ )を表わし、縦軸は $\text{PL}$ 発光強度(任意単位)を表わしている。そして、実線の曲線9Aと破線の曲線9Bとは、それぞれ $\text{MMHy}$ を用いた場合と $\text{NH}_3$ を用いた場合における $\text{PL}$ 発光強度を示している。図9の結果から明らかなように、 $500^\circ\text{C}$ の基板温度のもとでは、 $\text{NH}_3$ でなくて $\text{MMHy}$ を用いて作製された量子井戸構造において高いピークと狭い半値幅を有する $\text{PL}$ 発光が得られ、高品質の $\text{GaInNAs}$ 量子井戸3が形成されていることがわかる。しかし、基板温度が約 $600^\circ\text{C}$ 以上の条件のもとでは、 $\text{MMHy}$ ではなくて $\text{NH}_3$ を用いて作製された半導体レーザの方が、良好な $\text{PL}$ 発光特性を示した。

このように、 $\text{NH}_3$ と $\text{MMHy}$ とによる効果が異なる理由としては、基板温度が低い場合には結晶成長表面上における $\text{NH}_3$ の分解効率が減少するので、未分解の $\text{NH}_3$ 分子が結晶成長を阻害して結晶性の低下を生じるからであると考えられる。他方、基板温度が高くて $\text{NH}_3$ と $\text{MMHy}$ とのいずれもが容易に分解可能な条件のもとでは、比較的反応性が低くて結晶成長表面において欠陥を誘発しにくい $\text{NH}_3$ を用いた場合に、良好な結晶性が得られるからであると考えられる。

なお、第7実施例の以上の説明においては、ヒドラジン系の化合物として $\text{MMHy}$ が用いられたが、ヒドラジン( $\text{N}_2\text{H}_4$ )やジメチルヒドラジン( $\text{DMHy}$ )なども、同様の基板温度範囲において好ましい窒素源として用いることができる。ただし、 $\text{DMHy}$ を用いる場合には結晶中に炭素が不純物として取込まれることがあるので、 $\text{DMHy}$ に比べて少ないアルキル基を含む $\text{MMHy}$ やアルキ

ル基を含まない $N_2H_4$ は、結晶中への不純物炭素の取込みを抑制することができるという点でより好ましい。

(実施例 8)

本発明の第 8 の実施例においては、量子井戸層 3 の形成条件が変更されたことを除けば、実施例 1 の場合と同様に図 1 に示されているような量子井戸構造が作製された。すなわち、第 8 実施例においては、窒素原料として表 5 に示されているような異なる生成エネルギーを有する種々の原料が用いられ、量子井戸層 3 が形成される間に基板はそれぞれの窒素原料を用いた場合において最適な温度に保持された。量子井戸層 3 における III 族元素中の In 含有量が 7.1 原子%であって V 族元素中の窒素含有量が 2.5 原子%になるように、Ga、In、As、および窒素原料の分子線強度が設定された。

表 5

窒素化合物	生成ギブスエネルギー (298 K) $\Delta G$ (kJ/mol)
アンモニア ( $NH_3$ )	-103.4
ヒドラジン ( $N_2H_4$ )	23.8
モノメチルヒドラジン ( $CH_3N_2H_3$ )	11.5
アジ化水素 ( $N_3H$ )	222.8
窒素ラジカル ( $N^*$ )	427.2

図 10 においては、第 8 実施例による量子井戸構造における PL 発光スペクトル強度と窒素原料の生成ギブスエネルギーとの関係が示されている。すなわち、図 10 の横軸は量子井戸層 3 の形成に用いられた窒素原料の 298 K における生成ギブスエネルギー (kJ/mol) を表わし、縦軸は PL 発光強度 (任意単位) を表している。図 10 から明らかなように、窒素ラジカルに比べて小さな生成ギブスエネルギーを有する窒素原料を用いることにより、PL 発光強度が増大する傾向にある。特に、約 100 kJ/mol より小さな生成ギブスエネルギーを有する窒

素原料を用いることによって、高いPL発光強度を有する高品質のGaInNAs/AIGaAs-SQW構造を得ることができる。

なお、第8実施例の以上の説明においては、基板表面としてジャスト{100}結晶面が用いられたが、オフ角度を有する基板表面が用いられた場合でも、  
5 図10に示されている傾向はほとんど変わらない。さらに、クラッド層2、4としてAl<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As層が用いられたが、GaAs基板に格子整合し得るGaInPが用いられた場合にも図10に示されている傾向はほとんど変わらない。  
(実施例9)

本発明の第9の実施例においては、実施例1の場合と同様に窒素原料としてNH<sub>3</sub>を用い、かつ他の元素の原料として固体原料を用いたMBE法によって形成されたGaInNAs-SQWの活性層を含む半導体レーザが作製された。

図11において、このようなGaInNAs-SQW構造を含む半導体レーザが模式的な断面図で示されている。この半導体レーザにおいては、ジャスト{100}結晶表面を有するn型GaAs基板1上に、n型GaAsからなる厚さ0.5μmのバッファ層6、n型Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>Asからなる厚さ1μmのn型クラッド層7、n型GaAsからなる厚さ0.15μmのn型ガイド層8、ノンドープGa<sub>0.929</sub>In<sub>0.071</sub>N<sub>0.025</sub>As<sub>0.975</sub>からなるSQW層9、p型GaAsからなる厚さ0.15μmのp型ガイド層10、p型Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>Asからなる厚さ0.5μmのp型クラッド層11、およびp型GaAsからなる厚さ0.1μmのコンタクト層12がMBE法によって順次成長させられた。なお、これらの層の成長の際に、基板温度、NH<sub>3</sub>ガス加熱温度等については、実施例1の場合と同様の条件が用いられた。また、Ga<sub>0.929</sub>In<sub>0.071</sub>N<sub>0.025</sub>As<sub>0.975</sub>-SQW層9の成長においては、表1中の条件2に示される成長条件が採用された。

25 このようにして、各半導体層が成長させられて積層された後に、p型Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>Asクラッド層11とp型GaAsコンタクト層12の一部がウェットエッチングによってメサストライプ状にエッチング除去され、ポリアミドからなる絶縁層13がそのエッチング除去された部分を覆うように形成された。さらに、上部電極14と下部電極15が形成され、図11に示されているようなリッジス

ドライブ型の半導体レーザが作製された。

この半導体レーザでは、共振器端面に $\lambda/2$ コーティングが施された状態で室温において $1.3\ \mu\text{m}$ の波長の光の連続発振が確認され、その発振しきい値は $15\ \text{mA}$ で、効率は $0.35\ \text{W/A}$ であった。また、従来の半導体レーザの特性温度は約 $50\ \text{K}$ であるが、この実施例の半導体レーザにおいては室温から $85^\circ\text{C}$ の範囲において特性温度が $170\ \text{K}$ に向上していた（すなわち、温度の上昇に伴うレーザ発振に必要な電流の増大が少なくなった）。さらに、この実施例の半導体レーザを $60^\circ\text{C}$ において $10\ \text{mW}$ の出力で駆動することによって信頼性試験を行った結果、 $5000$ 時間以上の寿命（駆動電流が初期電流から $20\%$ 増大するまでの時間）が確認された。

このように、本発明による化合物半導体の製造方法を利用することにより、特性温度が高くて発振しきい値が低くかつ高信頼性で高性能の光通信用半導体レーザを得ることができる。なお、第9実施例においては窒素原料として $\text{NH}_3$ が用いられたが、他の実施例に示されたジメチルアミンや $\text{MMHy}$ などのように $100\ \text{kJ/mol}$ より小さな生成ギブスエネルギーを有する窒素化合物を用いても同様の性能を有する半導体レーザを得ることができる。また、 $\text{GaInNAs}$ 活性層の組成を変えることによって、 $1.55\ \mu\text{m}$ の波長帯においても同様に優れた性能を有する半導体レーザを得ることができる。

なお、以上の実施例において説明されたMBE法は、前述のようにGSMBE法、CBE法、MOMBE法などを含む広い概念として用いられており、V族元素原料としては $\text{AsH}_3$ などのガスを用いることもでき、III族元素原料としてはトリメチルガリウム（ $\text{TMGa}$ ）、トリメチルアルミニウム（ $\text{TMAI}$ ）、またはトリメチルインジウム（ $\text{TMI n}$ ）などの有機金属を用いることもできる。要するに、原料分子の平均自由行程が基板と分子線源との間の距離以上になるように真空排気された結晶成長室内で原料分子線を基板上に照射することによって化合物半導体結晶を成長させる広義のMBE法を用いれば、各原料分子は結晶成長表面上のみで反応を起こすので、種々の原料が本発明に適用可能である。

また、以上の種々の実施例において、窒素と他のV族元素を含むIII-V族化合物半導体として、V族元素中のN濃度 $\leq 3.5$ 原子%であって $\text{GaAs}$ 基板に格

- 子整合し得るGaInNAs混晶やN濃度=3原子%であってGaP基板に格子整合し得るGaInNP混晶が用いられたが、本発明は、他の種々の窒素濃度を有するGaInNAsやGaInNPの混晶はもちろんのこと、窒素とともにそれ以外のV族元素であるAs、P、Sb、およびBiの少なくとも1つを含み、
- 5 III族元素としてB、Al、Ga、In、およびTlの少なくとも1つを含むIII-V族化合物半導体の混晶層の成長に適用することができる。

#### 産業上の利用可能性

- 以上のように、本発明によれば、窒素とともに少なくとも1以上の他のV族元素を含むIII-V族化合物半導体の混晶層のMBE成長において、結晶欠陥を発生
- 10 させることなく高品質の混晶層を得ることが可能となる。したがって、このような高品質の混晶層を利用することによって高性能のオプトエレクトロニクスデバイスを提供することが可能になる。



## 請求の範囲

1. 原料分子の平均自由工程が基板と分子線源との間の距離より大きくなるように真空排気された結晶成長室内で原料分子線を基板に照射することによって窒素とともに少なくとももう1つのV族元素を含むIII-V族化合物半導体結晶が成長させられるときに、窒素の原料として窒素化合物が用いられ、前記窒素化合物の分子は前記基板の表面に到達した後に分解して窒素原子のみが前記半導体結晶中に取込まれることを特徴とする化合物半導体の製造方法。
- 5 2. 前記窒素原料として、窒素の水素化物が用いられることを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体の製造方法。
- 10 3. 前記窒素の水素化物として、アンモニアが用いられることを特徴とする請求項2に記載の化合物半導体の製造方法。
4. 前記半導体結晶の成長の間に前記基板が500～700℃の範囲内の温度に保持されることを特徴とする請求項3に記載の化合物半導体の製造方法。
- 15 5. 前記アンモニアは350～500℃の範囲内の温度に加熱された後に前記基板に照射されることを特徴とする請求項3に記載の化合物半導体の製造方法。
6. 前記窒素の水素化物として、ヒドラジンが用いられることを特徴とする請求項2に記載の化合物半導体の製造方法。
7. 前記窒素原料として、窒素のアルキル化物が用いられることを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体の製造方法。
- 20 8. 前記窒素のアルキル化物として、アルキルアミン系化合物が用いられることを特徴とする請求項7に記載の化合物半導体の製造方法。
9. 前記半導体結晶の成長の間に前記基板が400～750℃の範囲内の温度に保持されることを特徴とする請求項8に記載の化合物半導体の製造方法。
- 25 10. 前記窒素原料として、ヒドラジンのアルキル化物が用いられることを特徴とする請求項2に記載の化合物半導体の製造方法。
11. 前記基板は閃亜鉛鉱型の結晶構造を有する化合物半導体からなり、前記基板は{100}面から{111}A面方向に向かう所定のオフ角度を有することを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体の製造方法。

12. 前記オフ角度は $5 \sim 15^\circ$ の範囲内にあることを特徴とする請求項11に記載の化合物半導体の製造方法。

13. V族元素を前記基板上に供給するとき、窒素原料を基板に照射する工程と窒素以外のV族元素を基板に照射する工程とが重複することなく交互に行なわれることを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体の製造方法。

14. 前記窒素原料として、 $100 \text{ kJ/mol}$ よりも小さな生成ギブスエネルギーを有する窒素化合物が用いられることを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体の製造方法。

FIG. 1

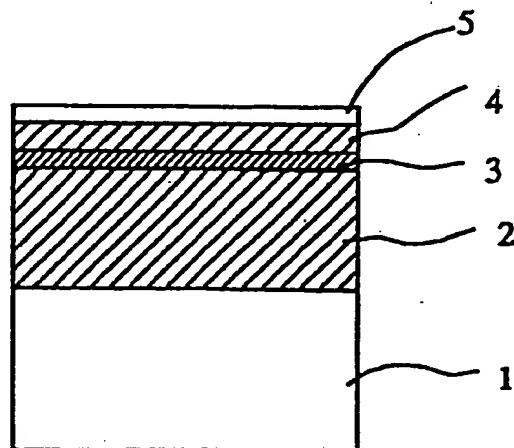


FIG. 2

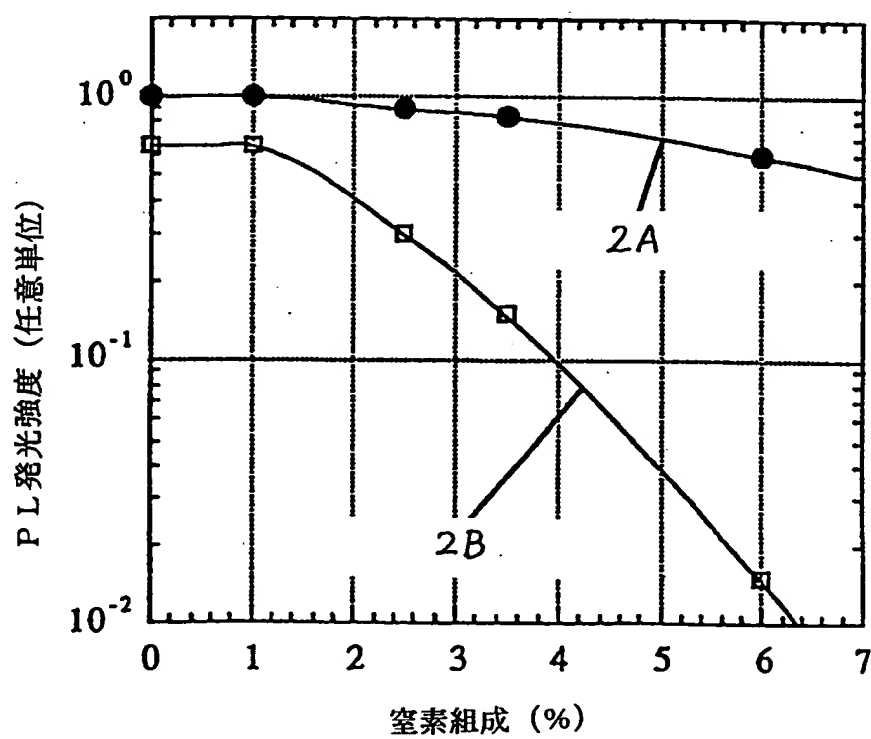


FIG. 3

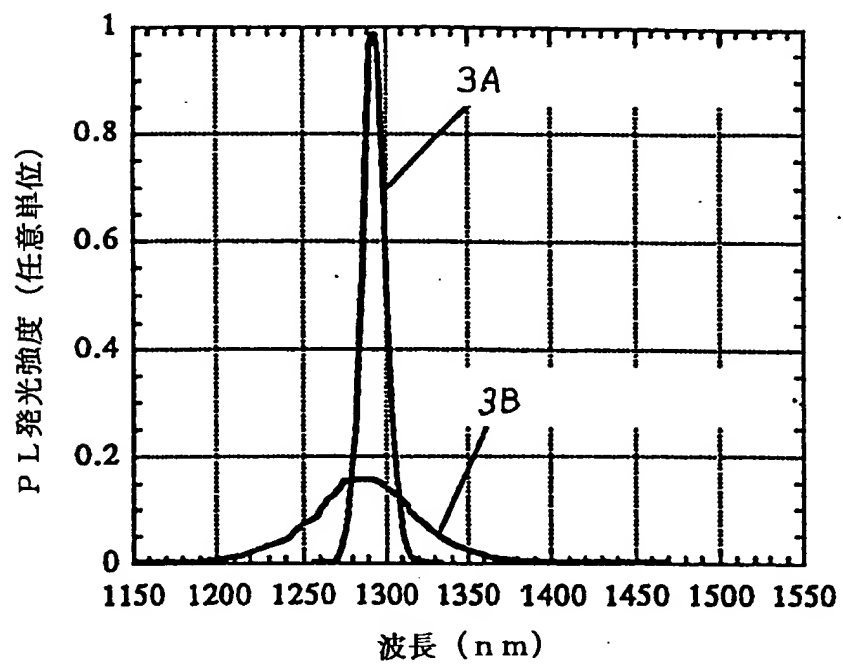


FIG. 4

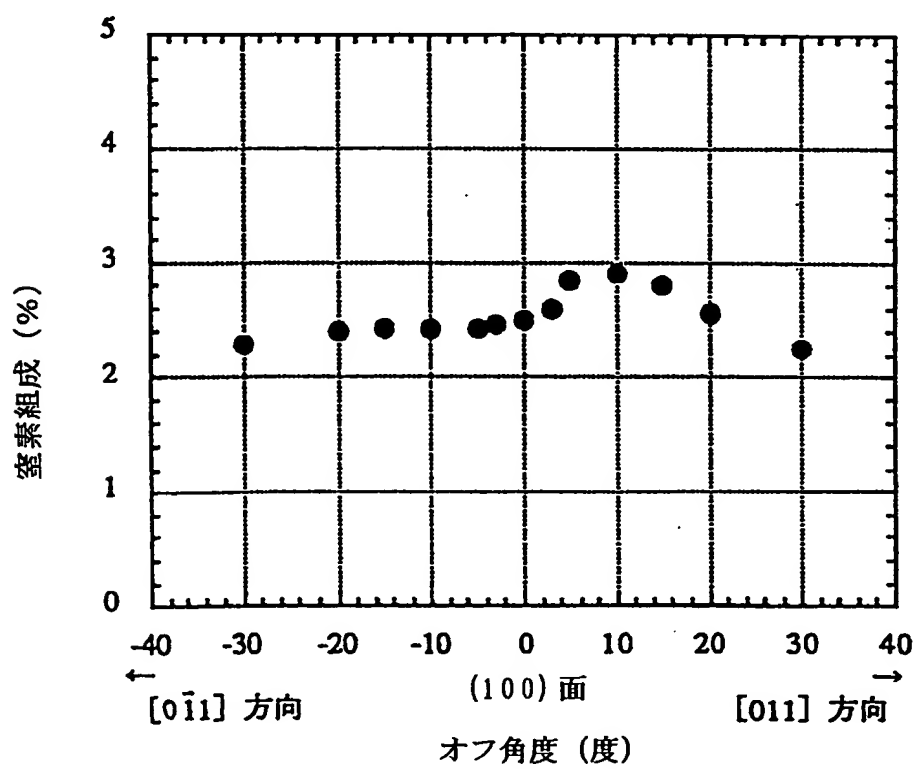


FIG. 5

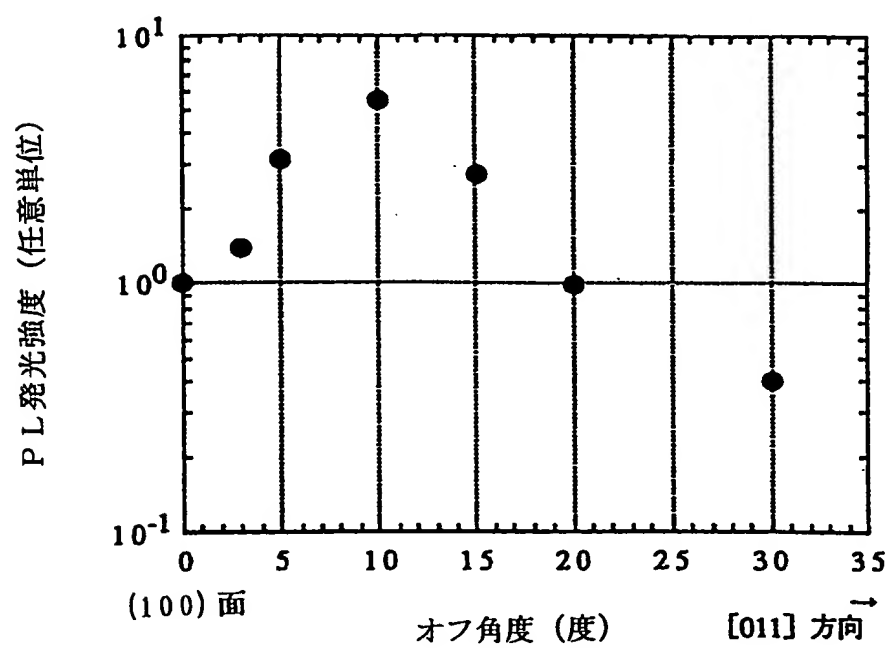


FIG. 6

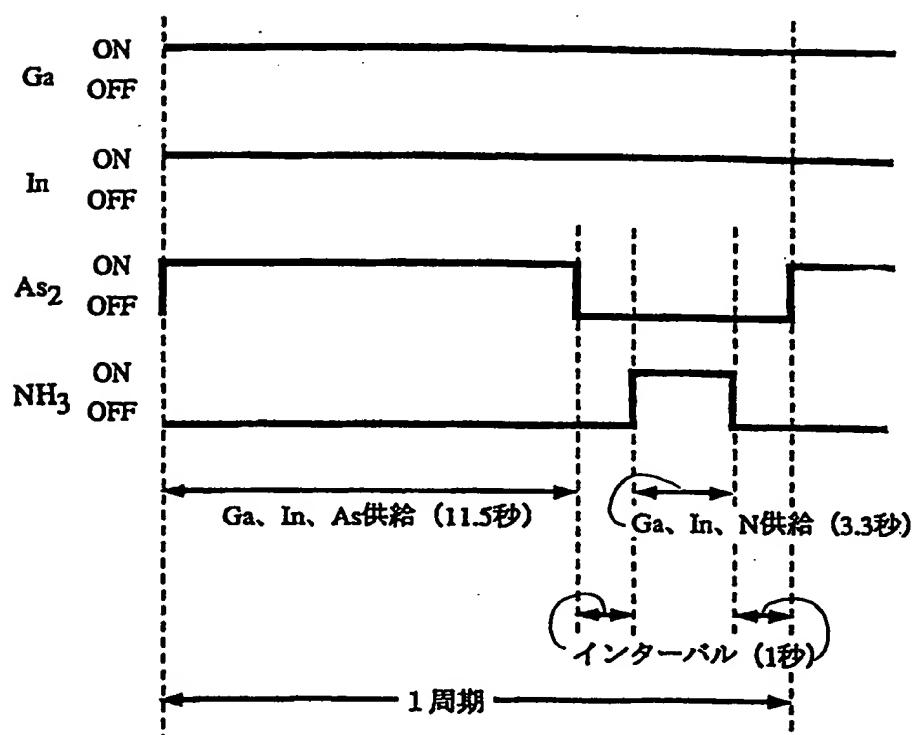


FIG. 7

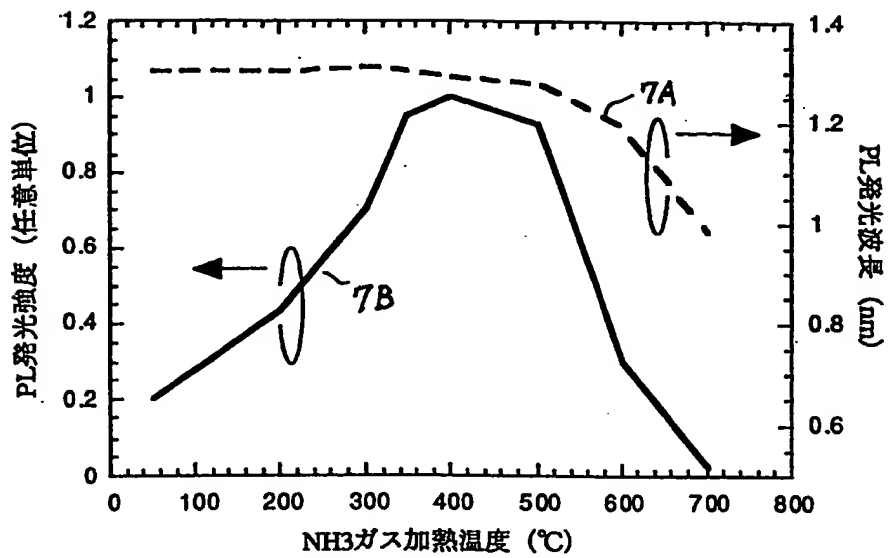


FIG. 8

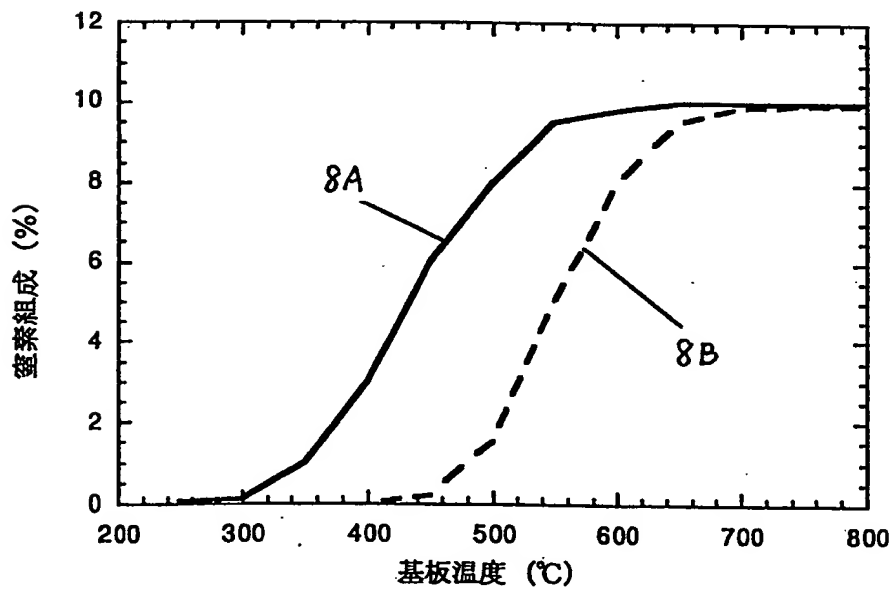




FIG. 9

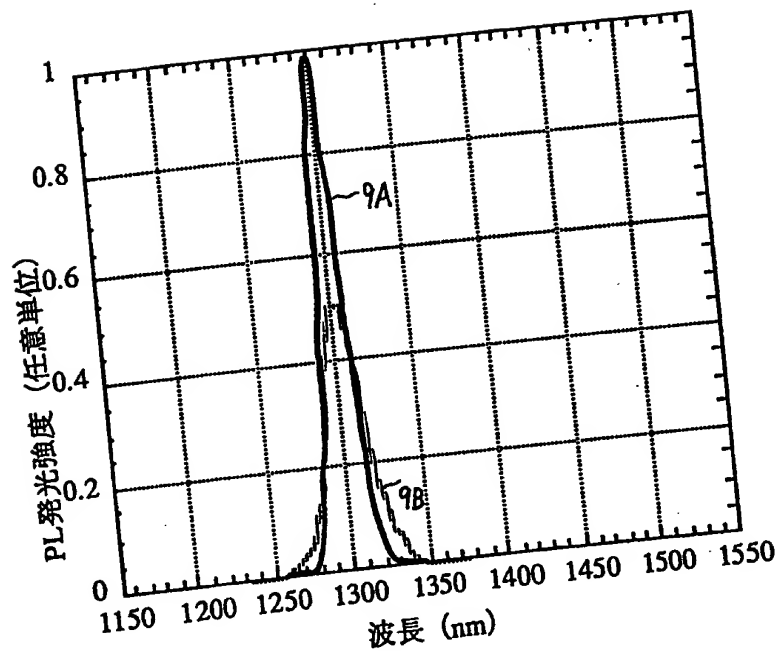


FIG. 10

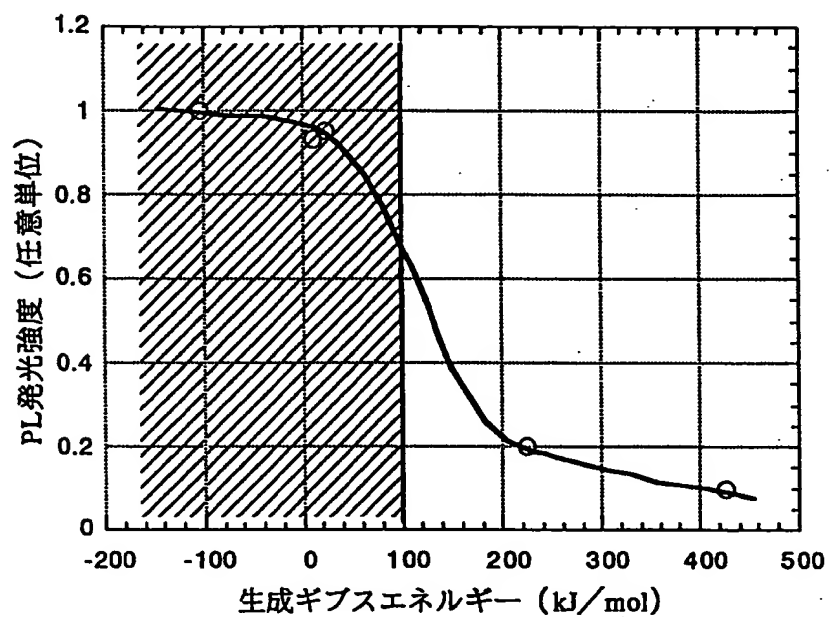
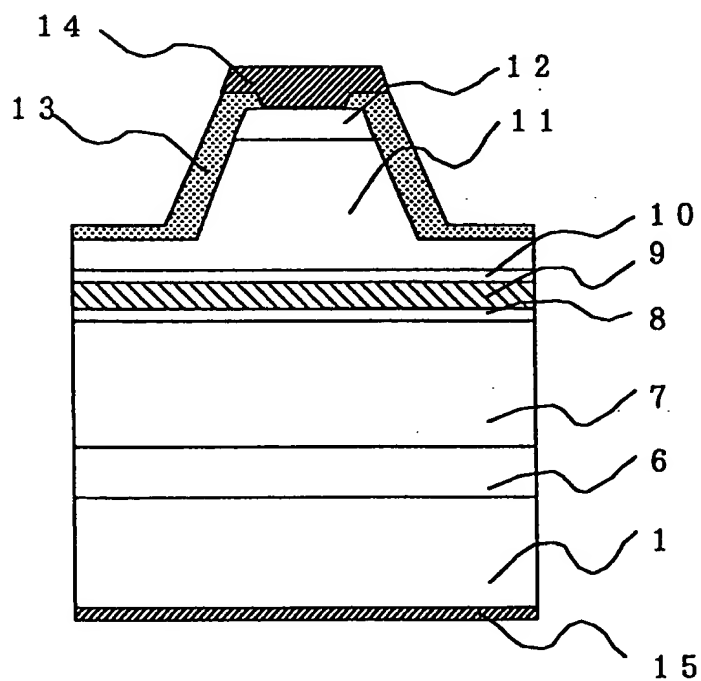


FIG. 11



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01347

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> H01L21/203, H01L21/205, C30B23/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H01L21/203, H01L21/205, C30B23/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 5-55631, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), March 5, 1993 (05. 03. 93), Par. No. [0015]	1, 2-3, 6, 14
Y	Par. Nos. [0035] to [0047] (Family: none)	11-12, 13
X	JP, 8-316151, A (Fujitsu Ltd.), November 29, 1996 (29. 11. 96), Par. No. [0024]	1, 2, 3, 7, 10, 14
Y	Par. No. [0024] (Family: none)	11-12, 13
X	JP, 9-23026, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), January 21, 1997 (21. 01. 97), Par. No. [0014]	1, 2, 3, 6, 7, 8, 10, 14
Y	Par. No. [0014] (Family: none)	11-12, 13
Y	JP, 6-84796, A (NEC Corp.), March 25, 1994 (25. 03. 94), Full text (Family: none)	11-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
June 23, 1998 (23. 06. 98)Date of mailing of the international search report  
June 23, 1998 (30. 06. 98)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01347

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-334168, A (Hitachi, Ltd.), December 2, 1994 (02. 12. 94), Full text (Family: none)	1-14
A	JP, 9-36427, A (Showa Denko K.K.), February 7, 1997 (07. 02. 97), Full text (Family: none)	1-14
A	JP, 10-12924, A (Sony Corp.), January 16, 1998 (16. 01. 98), Full text (Family: none)	1-14
X	JP, 5-109636, A (Toshiba Corp.), April 30, 1993 (30. 04. 93), Full text	1, 2, 7, 8
Y	Full text (Family: none)	11-12, 13
X	JP, 9-134881, A (Matsushita Electronics Industry Corp.), May 20, 1997 (20. 05. 97), Full text	1, 2, 7, 8
Y	Full text (Family: none)	11-12, 13
X	JP, 9-134878, A (Matsushita Electronics Industry Corp.), May 20, 1997 (20. 05. 97), Full text	1, 2, 7, 8-9
Y	Full text (Family: none)	11-12, 13
X	JP, 8-325094, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), December 10, 1996 (10. 12. 96), Par. Nos. [0013], [0020]	1, 2, 3, 6, 7, 8, 10, 14,
Y	Par. Nos. [0013], [0020] (Family: none)	11-12, 13

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>4</sup> H01L21/203, H01L21/205, C30B23/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>4</sup> H01L21/203, H01L21/205, C30B23/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 5-55631, A (旭化成工業株式会社) 5. 3月. 1993 (05. 03. 93) 段落番号【0015】 段落番号【0035】～【0047】 (ファミリーなし)	1, 2-3, 6, 14 11-12, 13
X Y	J P, 8-316151, A (富士通株式会社) 29. 11月. 1996 (29. 11. 96) 段落番号【0024】 段落番号【0024】 (ファミリーなし)	1, 2, 3, 7, 10, 14 11-12, 13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 06. 98

国際調査報告の発送日

30.06.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

栗野正明



印

4M

9545

電話番号 03-3581-1101 内線 3464

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 9-23026, A (住友化学工業株式会社) 21. 1月. 1997 (21. 01. 97) 段落番号【0014】	1, 2, 3, 6, 7, 8, 10, 14
Y	段落番号【0014】 (ファミリーなし)	11-12, 13
Y	J P, 6-84796, A (日本電気株式会社) 25. 3月. 1994 (25. 03. 94) 全文 (ファミリーなし)	11-12
A	J P, 6-334168, A (株式会社日立製作所) 2. 12月. 1994 (02. 12. 94) 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	J P, 9-36427, A (昭和電工株式会社) 7. 2月. 1997 (07. 02. 97) 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	J P, 10-12924, A (ソニー株式会社) 16. 1月. 1998 (16. 01. 98) 全文 (ファミリーなし)	1-14
X Y	J P, 5-109636, A (株式会社東芝) 30. 4月. 1993 (30. 04. 93) 全文 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 7, 8 11-12, 13
X Y	J P, 9-134881, A (松下電子工業株式会社) 20. 5月. 1997 (20. 05. 97) 全文 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 7, 8 11-12, 13
X Y	J P, 9-134878, A (松下電子工業株式会社) 20. 5月. 1997 (20. 05. 97) 全文 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 7, 8-9 11-12, 13
X	J P, 8-325094, A (住友化学工業株式会社) 10. 12月. 1996 (10. 12. 96) 段落番号【0013】段落番号【0020】	1, 2, 3, 6, 7, 8, 10, 14,
Y	段落番号【0013】段落番号【0020】 (ファミリーなし)	11-12, 13